

# Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger:	INM - Leibniz Institut für Neue Materialien gGmbH
Förderkennzeichen:	13N9119
Vorhabensbezeichnung:	NANOCURE – Neue Härtingsverfahren für Druckfarben, Klebstoffe und Lacke Teilvorhaben: Synthese nanopartikulärer oberflächenmodifizierter Metalloxidpartikel
Laufzeit des Vorhabens:	01.10.2006 – 30.09.2009
Berichtszeitraum:	01.10.2006 – 30.09.2009

## I. KURZDARSTELLUNG

### 1. Aufgabenstellung

Ziel des Projektes ist es, eine neue Klasse von Photoinitiatoren zu erforschen, die sich durch ihre Effizienz in der Umsetzung der Strahlungsenergie, ökologische Umweltverträglichkeit, gesundheitliche Unbedenklichkeit und Kosteneffizienz auszeichnen. Im Projekt NANOCURE werden dabei Fotoinitiatoren auf anorganischer Basis mit fotokatalytischen Eigenschaften erforscht, wobei die fotokatalytische Aktivität gezielt genutzt wird, um Radikalbildner abzuspalten, die wiederum zur Vernetzung einer reaktiven Polymermatrix dienen.

Der Projektansatz des INM sieht vor, nanopartikuläre Metalloxide, u. a. insbesondere Titandioxid, chemisch zu modifizieren und die photokatalytischen Eigenschaften für die Auslösung einer Polymerisation zu nutzen. Die nanopartikulären Titandioxide sind breitbandige UV – Absorber und theoretisch in der Lage, viel Energie aus multispektralen UV – Strahlern aufzunehmen und in photochemische Folgereaktionen umzusetzen. Durch die nanopartikulären Dimensionen ist es möglich, die Partikel in einer sehr hohen Dichte in Druckfarben, und Lacke einzuarbeiten, um dann bei UV – Bestrahlung an möglichst vielen Stellen gleichzeitig die Polymerisation einzuleiten. Die Partikel sind nanoskalig und beeinträchtigen daher die farbgebenden Eigenschaften der Druckfarben und Lacke nicht.

### 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das BMBF-Verbundprojekt NANOCURE wurde für den Zeitraum vom 01.10.2006 bis zum 30.09.2009 bewilligt. Innerhalb dieser Laufzeit von 36 Monaten wurde nach 18 Monaten zum 30.03.2008 ein Meilenstein gelegt.

Folgende Kriterien sollten zu diesem Meilenstein erfüllt sein:

„Ein transparentes, nano-modifiziertes Druckmedium sollte mittels eines Probedruckgerätes auf eine Kunststoffolie in einer Schichtdicke von 2 µm aufgetragen werden. Die aufgetragene Schichtdicke des transparenten Mediums musste mit einer Einwirkzeit von max. 1 s bei einer Strahlerleistung eines multispektralen UV – Strahlers von 200 W/cm ausgehärtet sein.“

Alle Kriterien wurden erfüllt, so dass die restlichen 18 Monate vom Projektträger freigegeben wurden.

Im Rahmen des zum 01.10.2006 begonnen Verbundprojekts NANOCURE wurde zum 30.03.2007 ein Kooperationsvertrag zwischen den folgenden Partnern geschlossen:

- INM - Leibniz Institut für Neue Materialien gGmbH
- Universität des Saarlandes - Physikalische Chemie
- Sustech GmbH & Co Kg  
(während des Projektes ausgeschieden)
- Zeller & Gmelin GmbH & Co Kg
- AdPhos-AG; eltosch ir/uv technology  
(während des Projektes umgewandelt in eltosch ir/uv technology, member of hönle group)
- MAN Roland Druckmaschinen AG (Projektkoordinator)  
(während des Projektes umgewandelt in manroland AG)

Weiterhin wurde den beteiligten Industriepartnern eine Verlängerung ihrer Projektlaufzeit um 9 Monate bis zum 30.06.2010 genehmigt.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeitspakete des INM gliedern sich wie folgt:

**Tabelle 1:** Zeitplan der Arbeitspakete des INM' s

AP	Kurzfassung des Inhaltes	reguläre Projektlaufzeit												Verlängerung Industriepartner					
		06				2007				2008				2009				2010	
		Q1	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2			
2	Synthese und Modifikation anorganischer, nanoskaliger Partikel																		
4.1	Bestimmung der Härtungskinetik im Labormaßstab																		
5.1	Anwendungsnahe Materialprüfung Druckfarben und Lacke																		
7.1	Up-Scaling																		
8	Patent-, Literatur- und Technologierecherche																		
	Projekttreffen / M= Meilenstein	22 Nov		15. Mai		22. Nov		17. Apr M		05. Nov		22. Apr		11. Nov					
	WING-, Zwischen- und Abschlussberichte	31. Dez				31. Dez				31 Dez							30. Jun		

#### 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projektes

##### 4.a. Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren, Schutzrechte, die für die Durchführung des Verfahrens benutzt wurden

Die folgenden Patente des INM - Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH, die Einfluss auf die Verwertung der Projektergebnisse haben können, wurden vor Projektbeginn zusammengestellt (s. Tabelle 2). Von besonderer Bedeutung ist das INM-Patent WO 98/58969 (Nr. 6), da es nanoskalige Metalloxydteilchen als Katalysatoren für thermische und / oder photochemische Polymerisation von polymerisierbaren Spezies beschreibt.

**Tabelle 2:** Projekt-relevante Patente des INM

Nr.	Bezeichnung	Titel	- Anmelder - Priorität - Anwendung	Stoff / Verfahren / Bemerkungen
1	EP 0 587 672 B1	Verfahren zur Herstellung nanoskaliger Oxidteilchen	- Institut für Neue Materialien gem. GmbH - 03.06.1991 - Partikelsynthese	Synthese nanoskaliger Oxidteilchen <b>INM-Patent</b>
2	WO 03/037994 A1	Beschichtete Titandioxid-Teilchen	- Institut für Neue Materialien gem. GmbH - 31.10.2001 - UV-Absorber	Nanoskalige Titandioxid-Teilchen mit Schutzhülle <b>INM-Patent</b>
3	WO 04/005577 A2	Substrate mit photokatalytischer Titandioxid-Schicht	- Institut für Neue Materialien gem. GmbH - 09.07.2002 - Photokatalytische Beschichtung	Gradientenschicht mit dotierten Titandioxid-Partikeln <b>INM-Patent</b>
4	WO 93/21127 A1	Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter nanoskaliger keramischer Pulver	- Institut für Neue Materialien gem. GmbH - 08.04.1993 - Oberflächenmodifizierung nanoskaliger keramischer Pulver	Unmodifiziertes Pulver wird in Anwesenheit niedermolekularer organischer Verbindungen mit funktionellen Gruppen oberflächenmodifiziert <b>INM-Patent</b>
5	DE 197 19 948 A1	Nanostrukturierte Formkörper und Schichten sowie Verfahren zu deren Herstellung	- Institut für Neue Materialien gem. GmbH - 13.05.1997 - Nanostrukturierte Formkörper und Schichten	Nanopartikel mit funktionellen Gruppen an der Oberfläche werden in Polymernetzwerk eingebunden <b>INM-Patent</b>
6	WO 98/58969 A1 EP 0 991 673 B1 DE 197 26 829 A1	Use of nano-scaled metal oxide particles as polymerization catalyst Verwendung von nanoskaligen Metalloxyd-Teilchen als Polymerisationskatalysator	- Institut für Neue Materialien gem. GmbH - 24.06.1997 - nanoskaligen Metalloxyd-Teilchen als Polymerisationskatalysator	Nanoskalige Metalloxydteilchen als Katalysatoren für thermische und / oder photochemische Polymerisation von Spezies, die über mindestens eine polymerisierbare C-C-Mehrfachbindung und / oder mindestens einen einer Ringöffnungspolymerisation zugänglichen C-haltigen Ring verfügen <b>INM-Patent</b>
7	WO 2005/082514 A2 EP 171 84 05 A2 EP 2005 002 023 DE 10 2004 009 287	Amphiphile Nanopartikel erhältlich durch partielle Hydrolyse von metallorganischen Verbindungen	- Institut für Neue Materialien gem. GmbH - 26.02.2004 - Amphiphile Nanopartikel	Amphiphile Nanopartikel, die hydrolysierbare Gruppen aufweisen, die lipophil sind <b>INM-Patent</b>

Mögliche relevante Fremd-Patente wurden über World-Patent Index und Depatisnet recherchiert.

Weiterhin wurde gemeinsam von manroland, INM und Sustech eine Patent- und Literaturanalyse durchgeführt. Es waren nach damaligem Stand keine Patente, neben den von den

Verbundpartnern gehaltenen Patenten, dem Projektvorhaben entgegenstehend. Auch im Nachgang im Verlauf des Projektes durchgeführte Aktualisierungen der Recherchen ergaben keine Hinweise auf möglicherweise blockierende Schutzrechtsanmeldungen Dritter.

Es wurde angestrebt, die dem Vorhaben zugrunde liegende Projektidee in der Anfangsphase des Projektes durch die Verbundpartner möglichst in allen Prozessschritten umfassend schutzrechtlich abzusichern.

#### **4.b. Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste**

Fachliteratur wurde recherchiert über Chemical Abstracts, ISI-Web of Science und Scopus.

In der radikalischen UV-Härtung bei Druckfarben und Lacken finden fast ausschließlich organische Photoinitiatoren Anwendung<sup>1</sup>:

- Typ-I-Initiatoren: nach erfolgter Anregung mit UV-Strahlung Erzeugung von Radikalen durch die gezielte Spaltung einer chemischen Bindung bei
  - $\alpha$ -Hydroxyketone (AHK)
  - $\alpha$ -Aminoketone (AAK)
  - Mono- und Bisacylphosphinoxide (MAPO oder BAPO)
- Typ-II-Initiatoren: sie erfordern die Anwesenheit eines so genannten Synergisten zur Verminderung der Sauerstoff-Inhibierung. Nur die Kombination beider kann effektiv Radikale bilden
  - Typ-II-Initiatoren:
    - \* Benzophenon (BP)
    - \* Isopropylthioxanthon (ITX)
  - Synergisten:
    - \* Amin-modifizierte Acrylate
    - \* Amine (Speedcure EDB, Speedcure EHA, Triethanolamin)
- Photoinitiatoren + Sensibilisatoren (zur breitbandigen Absorption): sehr teuer; werden nur in für die Aushärtung besonders kritischen Fällen eingesetzt
  - AAK Ciba Irgacure 907 + Ciba Darocur ITX (absorbiert im UVA und VIS)

Am Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM) e.V. wurde die photokatalysierte Polymerisation durch Pigmente untersucht<sup>2</sup>. Dabei wurde Titandioxid in einer Mischung von 80 % Anatas und 20 % Rutil Pigment eingesetzt. Nach einer Bestrahlungszeit von 10 s wurde die Häl-

---

<sup>1</sup> Dr. Andre Fuchs, „Aufgaben der Fotoinitiatoren für UV – Druckfarben und –lacke“, UV – Technologie, BG – Verlag 2006

<sup>2</sup> C. Damm, T. Scherzer, R. Mehnert, „Heterogen photokatalysierte Polymerisation von Acrylaten durch Pigmente“, IOM, Tätigkeitsbericht 2000/01

te der Monomere umgesetzt. Dieser Versuch zeigt nur die prinzipielle Möglichkeit der photokatalytischen Polymerisation. Die verwendeten Pigmente sind wegen ihrer Größe und Eigenfarbe für den Einsatz in Druckfarben nicht geeignet. Die Härtungskinetik ist auch im besten Fall nicht ausreichend. Dennoch zeigt dieser Versuch, dass der prinzipielle Ansatz erfolgreich ist. Der Artikel ist deutlich nach der Patentanmeldung des Instituts für neue Materialien erschienen.

## **5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Alle Laborarbeiten und Messungen, die für die am INM – Leibniz Institut für Neue Materialien gGmbH durchgeführten Untersuchungen notwendig waren, wurden am INM selbst durchgeführt. Versuche außerhalb des INM wurden von Mitarbeitern des INM beim Druckfarbenhersteller Zeller & Gmelin GmbH & Co KG durchgeführt.

## II. EINGEHENDE DARSTELLUNG

### 1. ... der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Von Seiten des INM' s waren im Projekt NANOCURE folgende Arbeitspakete (AP) zu bearbeiten:

- AP 2: Synthese und Modifikation anorganischer, nanoskaliger Partikel
  - AP2a: Synthese nanoskaliger Metalloxid-Partikel
  - AP2b: Oberflächenmodifizierung der Metalloxidpartikel
- AP 4.1: Bestimmung der Härtungskinetik im Labormaßstab
- AP 5.1: Anwendungsnahe Materialprüfung Druckfarben und Lacke
- AP 7.1: Up-Scaling
- AP 8: Patent-, Literatur- und Technologierecherche

Der Projektfortschritt wurde für die Anwendung in der Drucktechnik anhand eines definierten Meilensteins nach 18 Monaten überprüft:

„Ein transparentes, nano-modifiziertes Druckmedium wird mittels eines Probedruckgerätes auf eine Kunststoffolie in einer Schichtdicke von 2 µm aufgetragen. Die aufgetragene Schichtdicke des transparenten Mediums muss mit einer Einwirkzeit von max. 1 s bei einer Strahlerleistung eines multispektralen UV – Strahlers von 200 W/cm ausgehärtet sein.“

Dieser Meilenstein wurde nach der vorgegebenen Zeit erreicht und der zweite Projektabschnitt vom Projektträger freigegeben.

## **Arbeitspaket 2: Synthese und Modifikation anorganischer, nanoskaliger Partikel**

Am INM stand nanoskaliges Titandioxid in der Ananas-Modifikation im Fokus der Untersuchungen, welches aufgrund seiner Halbleiterstruktur (Bandabstand 3,2 eV) besonders interessant zur Absorption von UV-Strahlung ist.

Um die Grundlage zum Verständnis der gewählten Schritte zur Synthese und Oberflächenmodifikation zu erläutern, wird im Folgenden der formal im anorganischen Photokatalysator ablaufende Prozess bei einer UV-Bestrahlung innerhalb einer Acrylatmatrix beschrieben:

Durch UV-Strahlung wird  $\text{Ti}^{4+}$  im Titandioxid in einen angeregten Zustand versetzt und dabei ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband angehoben. Im Leitungsband bleibt eine Elektronendefektstelle (=“Loch“) zurück. Liegt nun das HOMO (= highest occupied molecular orbital = höchstes besetztes Molekül-Orbital) des Acrylates über dem Valenzband des angeregten Titandioxids, so wird ein Elektron aus dem Acrylat in die Elektronendefektstelle gepumpt. Formal wird das Acrylat oxidiert, da es ein Elektron verliert. Es wird zu einem Acrylatradikal, während das  $\text{Ti}^{4+}$  durch Aufnahme des Elektrons zu  $\text{Ti}^{3+}$  (Farbe: dunkelblau / violett) reduziert wird. Dies ist auch optisch durch eine temporäre Dunkelfärbung in der Acrylatschicht zu beobachten. Das Acrylatradikal kann die gewünschte radikalische Polymerisation starten. Um jedoch aus dem gebildeten  $\text{Ti}^{3+}$  wieder  $\text{Ti}^{4+}$  zu bilden und damit den Initiatorschritt in Gang zu halten, muss  $\text{Ti}^{3+}$  wieder zu  $\text{Ti}^{4+}$  oxidiert werden. Dieser Prozess ist elektrochemisch begünstigt. Das Standardredoxpotential der Reaktion  $\text{Ti}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$  liegt bei  $E_0 = + 0,01 \text{ V}$ , d.h., dass  $\text{Ti}^{3+}$  ein starkes Reduktionsmittel darstellt, welches leicht zu oxidieren ist. Es muss ihm ein Elektronenakzeptor angeboten werden, der das Elektron wieder aufnimmt und dabei reduziert wird. Diese Funktion kann wahlweise ein Dotierungselement für den Titandioxid-Grundkörper oder die Oberflächenmodifikation auf der Partikeloberfläche übernehmen. Weiterhin können Übertragungsreaktion mit einem Lösungsmittel stattfinden.

Bei Einsatz von Nanopartikeln als Photostarter treten weiterhin nachfolgende Effekte auf, die Berücksichtigung bei der Synthese-Planung finden müssen. In Halbleiter-Nanopartikeln wie z.B. Titandioxid splitten Valenz- und Leitungsband in diskrete Energiezustände auf und diese Partikel verhalten sich, obwohl es sich um Festkörpermaterialien handelt, eher ähnlich einem Atom als einem kompakten Material. Man nennt diese Partikel quantized particles (Q-Particles) oder auch Quantum dots. Für Titandioxid wird der kritische Durchmesser, unterhalb dessen dieses Phänomen erwartet werden kann, in der Literatur mit 10 nm angegeben. Der Quantum-dot-Effekt beeinflusst die Ladungsträgerdynamik aufgrund der Ausbildung diskreter HOMO- und LUMO-Zustände (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital). Mit abnehmender Partikelgröße kommt es zu einer Reihe von Veränderungen im Vergleich zum Kompakt-Material: Die Bandlücke eines Halbleiters wird breiter und seine Absorption ver-

schiebt sich zu kürzeren Wellenlängen (blue shift). Die Absorptionskante liegt bei höheren Redox-Potentialen, da sich das Valenzband zu niedrigeren Energien und das Leitungsband zu höheren Energien verschieben. Eine mögliche Verschiebung der Absorptionskante muss beachtet werden und gegebenenfalls angepasst werden, um das Spektrum der einstrahlenden Strahlungsquelle optimal nutzen zu können.

Ein weiterer Aspekt, der bei der Partikelsynthese Berücksichtigung finden muss, damit die Partikel als Photostarter fungieren können, ist die Verzögerung der Rekombination der durch die UV-Bestrahlung gebildeten Ladungsträger. In großen Partikeln überwiegt die Volumen-Rekombination der Ladungsträger über die Oberflächen-Rekombination. Dies führt zu einer geringen photokatalytischen Aktivität. Bei Verkleinerung der Partikel wird die Umsetzungsrate des Ladungstransfers begünstigt, was zu einer gesteigerten photokatalytischen Aktivität gegenüber den großen Partikeln führen sollte. Bei weiterer Verkleinerung der Partikel überwiegt die Oberflächen-Rekombination der Ladungsträger. Dadurch rekombinieren Elektronen und Löcher schneller als der Ladungstransfer mit den an der Oberfläche adsorbierten Spezies stattfinden kann.

Die Quantenausbeute einer photochemischen Reaktion ergibt sich letztendlich aus dem Verhältnis verschiedener, simultan ablaufender Konkurrenzreaktionen; nämlich der Konkurrenz zwischen Ladungsträger-Rekombination und dem Einfangen von Ladungsträgern (Stabilisierung) sowie der Konkurrenz zwischen Rekombination der gefangenen Ladungsträger und dem Grenzflächen-Ladungstransfer.

Bekanntere Methoden zur Erhöhung der Quantenausbeute sind die Dotierung mit Metallionen oder der Aufbau von Doppel-Halbleiter-Systemen sowie eine Sensibilisierung über Farbstoffe. Durch diese Methoden soll ein Elektronentransfer in die Titandioxid-Partikel realisiert werden.

Der letzte Aspekt, der bei den nachfolgenden Untersuchungen in Betracht gezogen werden muss, ist die Kompatibilisierung der Nanopartikel mit der Acrylatmatrix. Es soll eine homogene Verteilung im System und Transparenz der untersuchten Partikel-Acrylat-Systeme erzielt werden. Zusätzlich soll der Effekt ausgenutzt werden, dass ein interpartikulärer Ladungstransfer zwischen Partikel und Oberflächenmodifikation schneller verlaufen kann, als ein Rekombinationsprozess im Partikelinnern.

Innerhalb des Teilvorhabens sollen somit die Titandioxid-Nanopartikel derart oberflächenmodifiziert werden, dass sie sich agglomeratfrei, d. h. transparent, in eine Acrylatmatrix einarbeiten lassen. Dabei sind bestimmte von der Druckindustrie vorgegebene Parameter, wie beispielsweise spezielle Acrylatmatrizes, geringer Lösungsmittelgehalt und technisch einfache zu implementierende Dispergiervorgänge zu berücksichtigen.

## INM-Strategie zur Masterbatch-Synthese

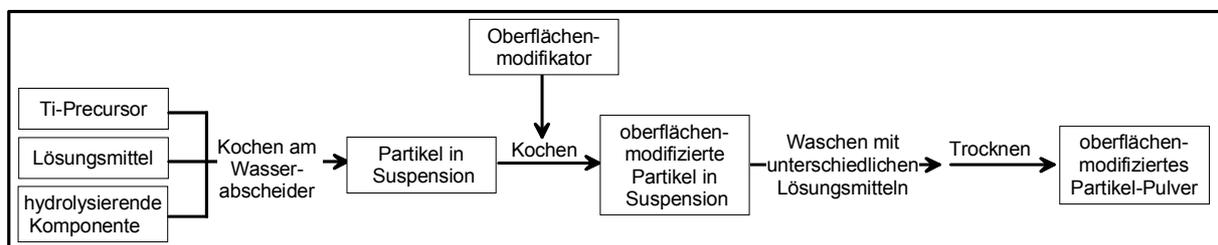
Für die Herstellung nanoskaliger Metalloxidteilchen stehen am INM verschiedene grundsätzliche Synthesewege zur Verfügung, die alle auf der Hydrolyse von Metallalkoxiden und der Kondensation der Hydrolyseprodukte in entsprechenden Lösungsmitteln basieren. Im Projektverlauf hat sich im Hinblick auf die spätere Verarbeitung beim Druckfarbenhersteller die Herstellung eines Masterbatches als beste Strategie erwiesen, da sich dieses z.B. durch einfache Rührprozesse, ohne den Einsatz von Lösungsmitteln in die restlichen Komponenten einer UV-Druckfarbe einarbeiten lässt. Das Masterbatch besteht aus einem in der Druckindustrie üblichen Verdünneracrylat, in dem die oberflächenmodifizierten Titandioxid-Nanopartikel agglomeratfrei und bis auf Primärpartikelgröße der Nanopartikel dispergiert vorliegen.

Dieses Masterbatch kann grundsätzlich auf zwei Arten hergestellt werden. Es handelt sich dabei in erster Linie um Ex-Situ-Synthesen von Titandioxid-Nanopartikeln, die nachträglich in das Acrylatsystem eingearbeitet werden müssen. Demgegenüber steht die In-Situ-Synthese, bei der die Titandioxid-Nanopartikel direkt im Verdünneracrylat hergestellt werden.

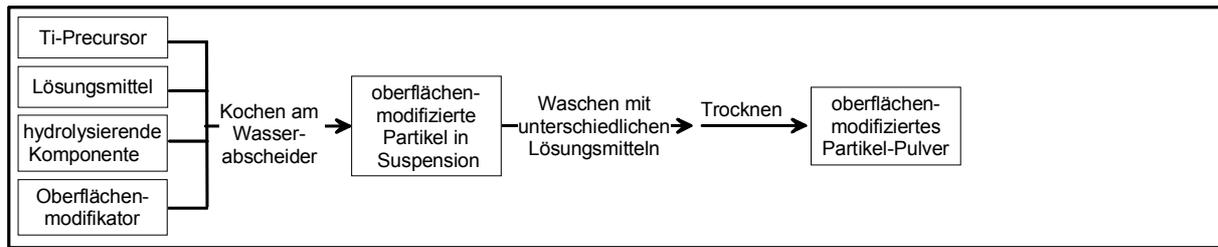
## Ex-Situ-Synthese

Die Ex-Situ-Synthesewege unterscheiden sich zum einen darin, dass entweder zuerst Nanopartikel hergestellt und diese nachträglich oberflächenmodifiziert werden (Ex-Situ-Syntheseweg 1) oder aber dass der Oberflächenmodifikator bereits bei der Partikelsynthese zugesetzt wird (Ex-Situ-Syntheseweg 2a und 2b). Ex-Situ-Syntheseweg 2a und 2b unterscheiden sich durch die Beaufschlagung des Reaktionsgemisches mit Temperatur und Druck.

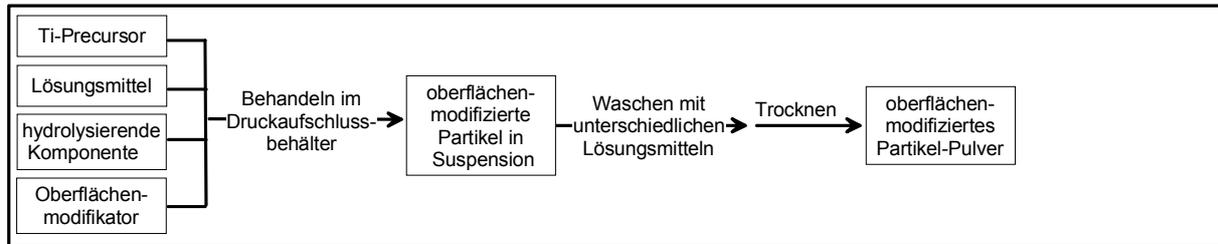
Folgende Schemata zur Ex-Situ-Synthese können zugrunde gelegt werden:



**Abbildung 1:** Ex-Situ-Synthese 1 für oberflächenmodifizierte Titandioxid-Nanopartikel



**Abbildung 2:** Ex-Situ-Synthese 2a für oberflächenmodifizierte Titandioxid-Nanopartikel



**Abbildung 3:** Ex-Situ-Synthese 2b für oberflächenmodifizierte Titandioxid-Nanopartikel

Alle Arten von Ex-Situ-Partikeln müssen im weiteren Herstellungsprozess in das Verdünneracrylat eingearbeitet werden. Prinzipiell wurde getestet, die Partikel in trockenem, pulverförmigem Zustand in das Verdünneracrylat einzuarbeiten oder aber den Weg über die Herstellung einer Nanopartikel-Dispersion zu wählen, die dann in das Verdünneracrylat eingerührt wird. Das hierzu verwendete Lösungsmittel muss nachträglich entfernt werden.

### In-Situ-Synthese

Bei der In-Situ-Synthese werden die Nanopartikel statt in Lösungsmitteln in einem Verdünneracrylat gefällt. Dabei fungiert das Verdünneracrylat gegebenenfalls selbst als Oberflächenmodifikator. Die bei der Hydrolyse und Kondensation der Precursoren entstehenden Lösungsmittel müssen wie bei den obigen Methoden ebenfalls entfernt werden.

### Masterbatch-Synthese

Von den drei getesteten Masterbatch-Synthesewegen erweist sich der Weg über die Herstellung von oberflächenmodifizierten Ex-Situ-Titandioxid-Nanopartikeln, die über eine Lösungsmitteldispersion in ein Verdünneracrylat eingearbeitet werden, als bestmöglicher Herstellungsweg für ein Masterbatch, da nur hier reproduzierbare Chargen erhalten werden konnten. Dies ist im Hinblick auf eine spätere kommerzielle Nutzung jedoch essentiell. Dieser Syntheseweg wurde deshalb für die später beschriebene Up-Scaling-Prozedur gewählt.

Im Einzelnen gliedert sich der Herstellungsprozess des Masterbatches für den Syntheseweg über oberflächenmodifizierten Ex-Situ-Titandioxid-Nanopartikel-Dispersionen in die Schritte 1 - 5:

#### Schritt 1: Partikelsynthese mit erster Oberflächenmodifikation

Es wurden unterschiedliche Titandioxid-Precursoren verwendet, da für die jeweiligen Synthesewege 1 bis 3 der Ex-Situ-Route, bzw. für die In-Situ-Route, unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten bei Hydrolyse- und Kondensationsreaktion eingestellt werden mussten. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird maßgeblich durch die Substituentenwahl am Precursormolekül gesteuert. So zeigen zum Beispiel die chelatisierten Precursoren eine deutlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeit als monodentale Precursoren. Die langsameren Precursoren müssen bei der In-Situ-Synthese verwendet werden, da ansonsten sofortige Agglomeration auftritt.

Für die endgültige Formulierung der Titandioxid-Nanopartikel im Labormaßstab nach oben beschriebenem Schema wurde ein monodentaler Titandioxid-Precursor gewählt, da eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit des Precursors sich nicht nachteilig auf die Reaktionsführung (Vermeidung der Agglomeration) auswirkt und er der kostengünstigste der getesteten Precursoren ist.

Die genaue Vorgehensweise wird unter „Herstellungsprozess des Masterbatches nach Syntheseweg 1 im Labormaßstab“ noch beschrieben.

Für die Oberflächenmodifizierung wurden ebenfalls verschiedene Moleküle aus der Gruppe der Alkohole, Säuren, Farbstoffe, Silane, Amine, Thiole, Acrylate und Phosphoniumsalze gewählt.

Durch die erste Oberflächenmodifizierung wird die Kompatibilisierung der Titandioxid-Nanopartikel an die verwendete Acrylatmatrix eingestellt.

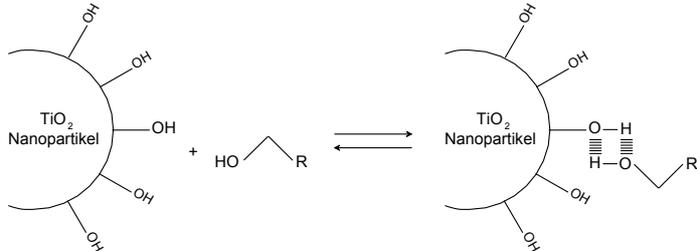
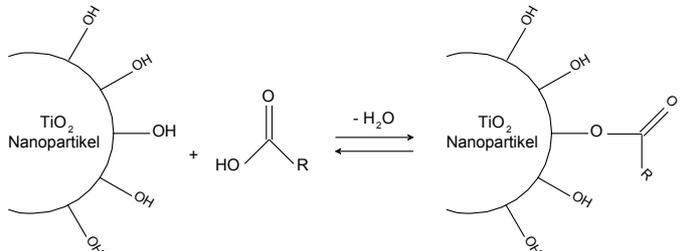
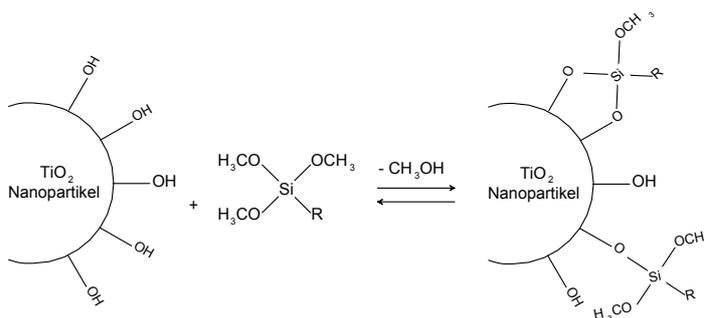
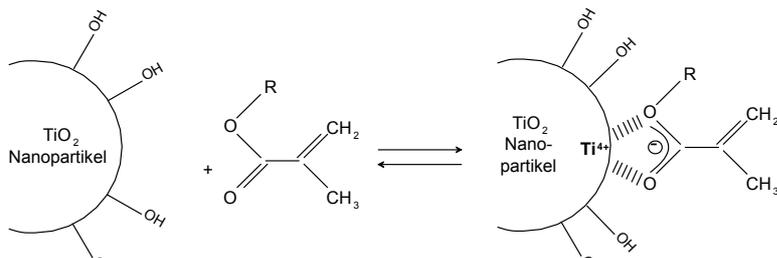
Da die Anbindung der Oberflächenmodifizierung wichtig im Hinblick auf die Migrationsproblematik kleiner Moleküle ist, wird in Tabelle 3 der Mechanismus der Anbindung der Oberflächenmodifikatoren an die Partikeloberfläche exemplarisch beschrieben.

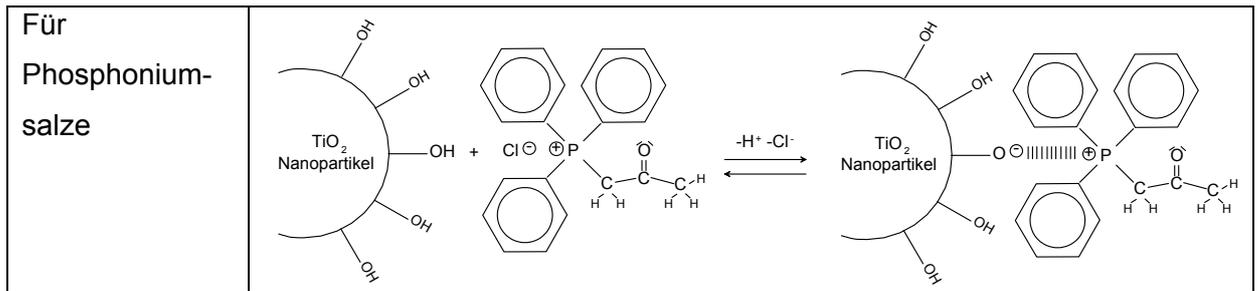
Während alle durch C=O aktivierten OH-Gruppen z.B. an Säuren, Silanen, Oxiranen, Aminen, Thiolen und Phosphoniumsalzen thermodynamisch stabile Bindungen ausbilden, werden von Alkoholen lediglich Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Alkohole sind infolgedessen lockerer an die Metalloxide gebunden als die vorgenannten Moleküle und können schneller durch andere Gruppen substituiert werden. Hingegen bilden alle durch C=O aktivierten OH-Gruppen mit den Metalloxiden kovalente Bindungen aus, so

dass diese mit den nanopartikulären Teilchen fest verbunden sind.

Neben der Anbindung des Oberflächenmodifikators spielen die zusätzlichen funktionellen Gruppen des Oberflächenmodifikators insbesondere für die homogene Verteilung der Partikel in der Acrylatmatrix und gegebenenfalls für eine Übertragung des ungepaarten Elektrons auf die zu polymerisierende Matrix eine große Rolle. Während die Alkylgruppen von Carbonsäuren lediglich auf eine Stabilisierung der Teilchen in der Matrix Einfluss nehmen, können die Doppelbindungen in den vinylischen Systemen sowohl mit in die Polymermatrix eingebaut werden, somit für eine feste Einbindung der Partikel in die Matrix sorgen, als auch als Radikalstarter für eine Polymerisation dienen. Beginnend an dem Metalloxid werden unter UV-Licht Radikale ausgebildet, diese können sodann auf den Oberflächenmodifikator übertragen werden, der dann die eigentliche Polymerisation der Matrix auslöst.

**Tabelle 3:** Mechanismus der Anbindung der Oberflächenmodifikatoren an die Nanopartikel

<p><b>Für Alkohole</b> (nicht aktiviert)</p>	
<p><b>Für Säuren</b> Analog bei durch C=O aktiv. OH-Gruppe, bei Oxiran, NH<sub>2</sub>, NH und SH</p>	
<p><b>Für Silane</b></p>	
<p><b>Für Acrylate</b></p>	



Die genaue Vorgehensweise wird unter „Herstellungsprozess des Masterbatches nach Syntheseweg 1 im Labormaßstab“ noch beschrieben.

Schritt 2: Agglomeratfreie Dispergierung der oberflächenmodifizierten Nanopartikel in einem Lösungsmittel - und -

Schritt 3: Einarbeitung der Nanopartikel-Dispersion in ein Verdünneracrylat

Zum Einsatz kamen übliche Verdünner-Acrylate für UV-Farben, die dem INM vom Druckfarbenhersteller Zeller + Gmelin zur Verfügung gestellt wurden. Es wurden insbesondere niedrigviskose Systeme ausgewählt, um Masterbatches mit möglichst hohen  $\text{TiO}_2$ -Gehalten herstellen zu können, die sich zur Herstellung der letztendlichen Druckfarbe entsprechend mit Bindemitteln verarbeiten lassen.

Des Weiteren wurden hauptsächlich für die In-Situ-Synthese kommerziell erhältliche wassermischbare Acrylate verwendet. Die Wassermischbarkeit stellt ein wichtiges Kriterium bei dieser Syntheseführung dar, weil im ersten Reaktionsschritt die Hydrolyse der Precursoren durch Wasser gestartet wird und hierzu aus Gründen der Reproduzierbarkeit homogene Mischungen erforderlich sind.

Für die endgültige Formulierung des Masterbatches im Labormaßstab sowie für das Up-Scaling wurde ein Tetra-Acrylat (Di(tri-methylol-propan)-tetraacrylat) aus der Gruppe der von Zeller + Gmelin vorgegeben Acrylate ausgewählt, da es in einer ihrer Basismischung zur Anwendung kommt.

Das zu verwendende Lösungsmittel sollte sich mit den von Zeller + Gmelin vorgegebenen Acrylatsystemen optimal mischen können. Deshalb wurden vorab entsprechende Mischungsversuche durchgeführt. Alle bis auf Eines der getesteten Acrylate von Zeller + Gmelin sind löslich in Toluol, THF, Ethanol und Aceton. Für die endgültige Formulierung des Masterbatches wurde als Dispergier-Lösungsmittel Toluol gewählt.

Die hergestellten oberflächenmodifizierten Titandioxid-Nanopartikel wurden mittels unterschiedlicher Dispergiermethoden in Acrylatsysteme eingebracht.

**Tabelle 4:** Dispergiertechniken für Nanopartikel in Acrylaten, Applikation, Zwischenbehandlung und Härtung

	Vor-Dispergierung / Lösemittelentfernung	Verarbeitungseigenschaft des Lacksystems
<b>Methode 1</b> *	Partikelpulver in Acrylat (hochviskos) einrühren ohne Verdünnung	Lack trüb, keine einheitliche Bedruckung möglich, da Schicht an Walze klebt
<b>Methode 2</b>	a. Verdünnen von Acrylat (hochviskos) in Toluol b. Suspendieren von Partikeln in Toluol c. Mischen mittels Magnetrührer	Lack klar, einheitliche Bedruckung ohne kleben an Walze möglich
<b>Methode 3</b>	a. Verdünnen von Acrylat (hochviskos) in Toluol b. Suspendieren von Partikeln in Toluol c. Mischen mittels Magnetrührer d. Abziehen des Toluol unter Vakuum	Lack klar, abgezogener Lack muss mit Reaktivverdünner (5 Gew%) nachträglich wieder verdünnt werden, um gedruckt werden zu können; nach Verdünnung Lack klar
<b>Methode 4</b>	Partikelpulver in Acrylat (hochviskos) über Walzensystem einarbeiten	Acrylat (hochviskos) wurde nachträglich mit 5 Gew% Reaktivverdünner versetzt; Lack klar
<b>Methode 5</b>	Partikelpulver in Acrylat (hochviskos) über Planetenmischer einarbeiten	Acrylat (hochviskos) wurde nachträglich mit 5 Gew% Reaktivverdünner versetzt; Lack klar
<b>Methode 6</b>	Partikelpulver in Acrylat (hochviskos) über Teller-mischer einarbeiten	Acrylat (hochviskos) wurde nachträglich mit 5 Gew% Reaktivverdünner versetzt; Lack klar
<b>Methode 7</b>	a. Suspendieren von Partikeln in Toluol b. Mischen von a. mit Verdünneracrylat mittels Magnetrührer c. Abziehen des Toluol unter Vakuum	Lack klar (niedrigviskos)  <b>= Masterbatch</b>

\* konnte nicht appliziert werden, da zu hochviskos.

Für die endgültige Formulierung eines Masterbatches im Labormaßstab wurden Dispergiermethode 7 gewählt.

#### Schritt 4: Zusatz eines zweiten Oberflächenmodifikators

Der zweite Oberflächenmodifikator wirkt über seine konjugierten  $\pi$ -Systeme mesomeriestabilisierend auf die ungepaarten Elektronen der gebildeten Radikale. Hier kommen Oberflächenmodifikatoren aus der Gruppe der Farbstoffe mit Phenolringen, Amine mit lone pairs oder Phosphoniumsalze (positive Ladung des Onium-Ions) zum Einsatz.

#### Schritt 5: Entfernung des Lösungsmittels und aller während der Synthese auftretenden flüssigen Produkte

Da das Produkt im Hinblick auch auf die REACH-Verordnung weitgehend lösemittelfrei sein soll, müssen sowohl die als Dispergierhilfe zugesetzten Lösemittel als auch die während der Reaktion aus den Precursor-Liganden entstehenden Lösungsmittel durch Destillation entfernt werden.

Herstellungsprozess des Masterbatches nach Syntheseweg 1 im Labormaßstab -  
Herstellung über die Synthese von oberflächenmodifizierten Ex-Situ-Titandioxid-Nanopartikeln, die über eine Lösungsmitteldispersion in ein Verdünneracrylat eingearbeitet werden

Letztendlich wurde aus der Vielzahl der getesteten Materialien und Herstellungsarten im Labormaßstab die nachfolgend beschriebene Kombination für die Laborsynthese beziehungsweise das Up-scaling ausgewählt:

Zur Übersicht gibt nachfolgende Tabelle 5 einen optischen Eindruck über die Produkte der einzelnen Syntheseschritte einer Ex-Situ-Synthese.

**Tabelle 5:** Produkte der einzelnen Syntheseschritte einer Ex-Situ-Synthese

Produkt aus:	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3/4	Schritt 5
				
<b>Bezeichnung</b>	getrocknetes, oberflächenmodifiziertes Titandioxid-Nanopartikel-Pulver	oberflächenmodifiziertes Titandioxid-Pulver, 10 %-ig in Toluol	oberflächenmodifiziertes Titandioxid-Pulver in Verdünneracrylat mit Lösungsmittel (Gelblichtlabor)	oberflächenmodifiziertes Titandioxid-Pulver in Verdünneracrylat ohne Lösungsmittel

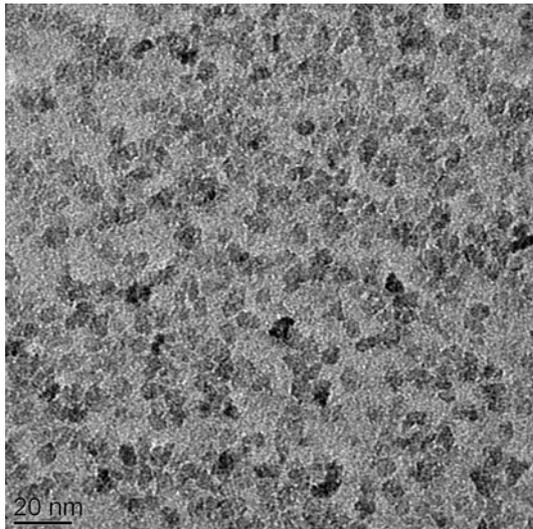
Schritt 1:

Zu einer Mischung eines Titandioxid-Precursors mit einem Lösungsmittel, welches gleichzeitig als Oberflächenmodifikator wirkt, wird eine starke Mineralsäure zugegeben und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird bidestilliertes Wasser unter starkem Rühren langsam zugetropft. Es entsteht ein leicht trübes Reaktionsgemisch, das anschließend 24 h unter Wärmezufuhr gerührt wird. Während dieser Zeit wird durch Hydrolyse und Polykondensation das Titandioxid gebildet, was durch Ausfallen eines Feststoffes aus dem Gemisch zu erkennen ist.

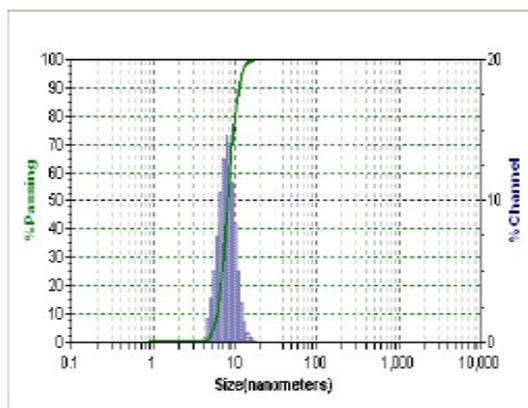
Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers werden danach die flüchtigen Komponenten bei erhöhter Temperatur und sukzessiver Verminderung des Druckes entfernt. Man erhält das „einfach“ oberflächenmodifizierte Titandioxid-Pulver.

Das so hergestellte Titandioxid liegt in der tetragonalen Anatas-Modifikation vor und besteht aus sphärischen Kristalliten, die einen Durchmesser von 5 nm aufweisen.

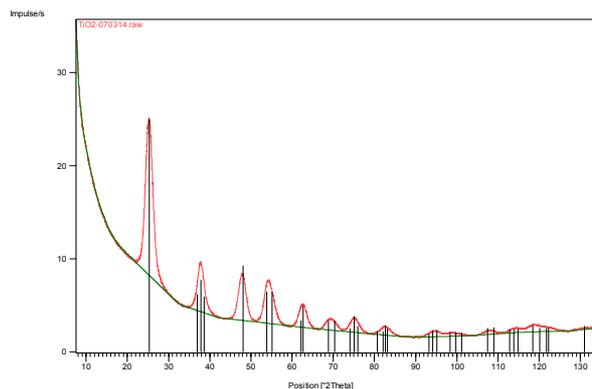
Belegt werden diese Angaben durch Transmissionselektronenmikroskopie, dynamischer Lichtstreuung und Röntgendiffraktogramme.



**Abbildung 4:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines nanoskaligen Titandioxid. Die gemessene Partikelgröße beträgt im Mittel zwischen 4 und 8 nm



**Abbildung 5:** UPA-Messung eines nanoskaligen Titandioxids, dispergiert in Toluol. volume distribution;  $d_{10} = 5.84$  nm;  $d_{50} = 8.00$  nm;  $d_{90} = 10.80$  nm;  $M_{Volume} = 8.21$  nm;  $M_{Number} = 6.96$  nm;  $M_{Average} = 7.76$  nm



**Abbildung 6:** Röntgendiffraktogramm eines nanoskaligen Titandioxid. Die senkrechten Linien entsprechen den Positionen der Referenz (PDF21-1272) - Anatasmodifikation. Die aus der Halbwertsbreite der Reflexe berechnete Partikelgröße beträgt 4,9 nm.

Alle nachfolgenden Arbeiten wurden im Gelblichtlabor, d. h. unter Ausschluss von UV-Strahlung, durchgeführt, um eine vorzeitige Vernetzung der zugesetzten Acrylate zu unterbinden.

### Schritt 2:

Das in Schritt 1 hergestellte Titandioxid-Nanopartikel-Pulver ist in apolaren organischen Lösungsmitteln direkt nur durch Rühren bei Raumtemperatur dispergierbar. Es entsteht eine stabile, klare und optisch transparente Dispersion.

Von dem trockenen, oberflächenmodifizierten, nanoskaligen Titandioxid-Pulver wird eine 10 -gewichtsprozentige Dispersion in Toluol hergestellt.

### Schritt 3 und 4:

Zusätzlich werden dieser Dispersion durch einfaches Rühren ein Verdünneracrylat und ein zweiter Oberflächenmodifikator zugesetzt.

Das Verhältnis von Titandioxid zum 2. Oberflächenmodifikator beträgt maximal 45:55 Gew%.

Das Verhältnis von Verdünneracrylat zu [Titandioxid + 2. Oberflächenmodifikator] beträgt maximal 84:16 Gew%.

### Schritt 5:

Abschließend wird Toluol aus der Mischung durch Evaporation entfernt. Man erhält ein Masterbatch bestehend aus einem doppelt oberflächenmodifiziertem Titandioxid und dem Verdünneracrylat.

Die Formulierung ist transparent, nanoskalig und die für die Herstellung von Druckfarben benötigten weiteren Komponenten können direkt eingerührt werden.

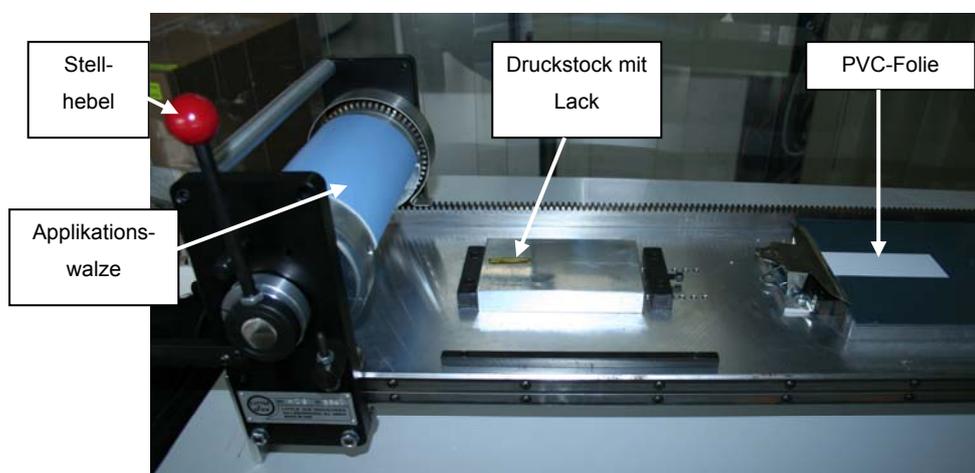
#### **Arbeitspaket 4.1: Bestimmung der Härtungskinetik im Labormaßstab**

Um die Härtungskinetik bestimmen zu können, müssen druckfähige Zubereitungen aus dem Masterbatch hergestellt und diese gedruckt werden. Zunächst wurden am INM unpigmentierte Zubereitungen hergestellt und charakterisiert. Im späteren Verlauf der Untersuchungen wurden auch pigmentierte Systeme bei Zeller + Gmelin hergestellt.

Für die Einarbeitung in eine Druckfarbenformulierung hat sich im Laufe der Untersuchungen folgende Vorgehensweise bewährt, da sie weitestgehend der beim Druckfarbenhersteller üblichen Produktionsweise entspricht:

Zum oben beschriebenen Masterbatch werden die Komponenten eingerührt, die typischerweise für die Herstellung von Druckfarbenformulierungen verwendet werden. Es handelt sich unter anderem dabei um hochviskose Acrylate, Rheologie-Additive, Filmbildner und Pigmente. (Rheologie-Additive, Filmbildner und Pigmente werden im Fall der Untersuchung von unpigmentierten Systemen nicht eingesetzt.) Das Verhältnis von Zusatzkomponenten zum Masterbatch beträgt 3:1. Daraus ergibt sich, dass die Gesamtmenge an oberflächenmodifizierten nanoskaligen Titandioxid-Partikeln mit Oberflächenmodifikator ohne Verdünneracrylat nicht mehr als 4 Gewichtsprozent in der Gesamtformulierung beträgt und damit eine Härtung erzielt wird. Die typische Mischzeit zur Homogenisierung der Komponenten beträgt ohne Einsatz besonderer Dispergierapparaturen nur 1 – 3 min, da die homogene Verteilung der Partikel bereits im Verdünneracrylat erfolgt ist.

Die Applikation der Druckformulierung erfolgt am INM mit einem manuellen Walzendruckwerk (Little Joe – Model H; Little Joe Industries) auf nicht-saugendem Untergrund (PVC-Streifen). Dieses Gerät wurde aus Projektmitteln beschafft. Es wurden Schichtdicken zwischen 2 und 8 µm erzielt. Die Schichtdicke hängt stark von der jeweiligen Zusammensetzung der untersuchten Druckformulierungen ab.

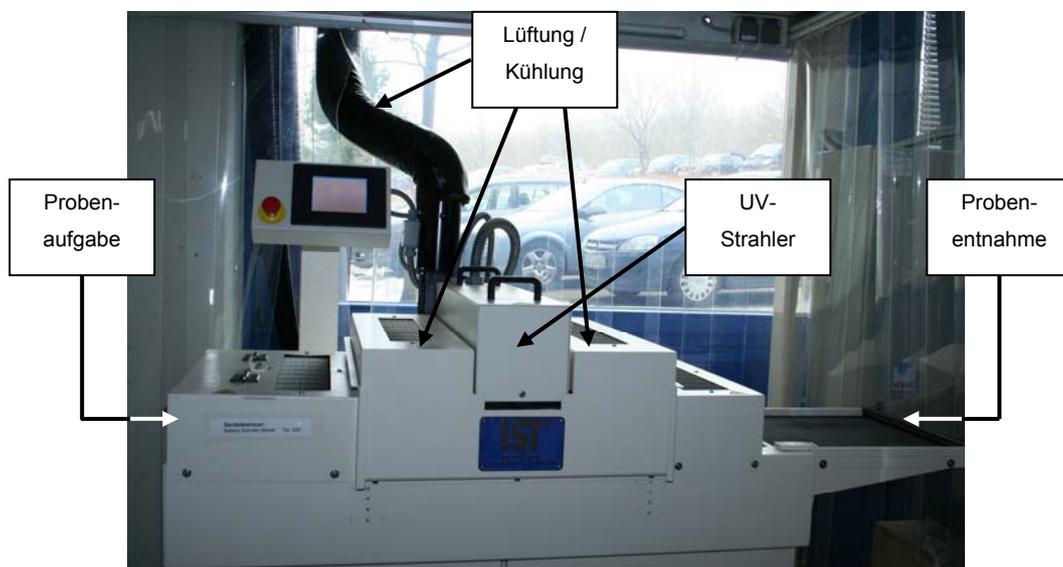


**Abbildung 7:** manuelles Walzendruckwerk (Little Joe – Model H; Little Joe Industries)

Die Aushärtung erfolgte mit einer IST-UV-Minicure-Laboranlage („Typ M-25-1-Tr-SS“). Dieses Gerät wurde ebenfalls aus Projektmitteln beschafft.

Es wurden sowohl die eingestrahlte Intensität ( $100 \text{ mW / cm}^2$  bis  $200 \text{ mW / cm}^2$ ) als auch die Bandgeschwindigkeit (von  $10 \text{ m / min}$  bis  $100 \text{ m / min}$ ) variiert. Typischerweise erfolgt die Aushärtung der oben beschriebenen Druckformulierung bei unpigmentierten Systemen bei zwei Parametersätzen von UV-Intensität und Bandlaufgeschwindigkeit:

- $200 \text{ mW / cm}^2$  und  $40 \text{ m / min}$  (Anforderungen aus Phase 1 des Projektes)
- $100 \text{ mW / cm}^2$  und  $70 \text{ m / min}$  (gesenkte UV-Intensität bei beschleunigter Bandlaufgeschwindigkeit)



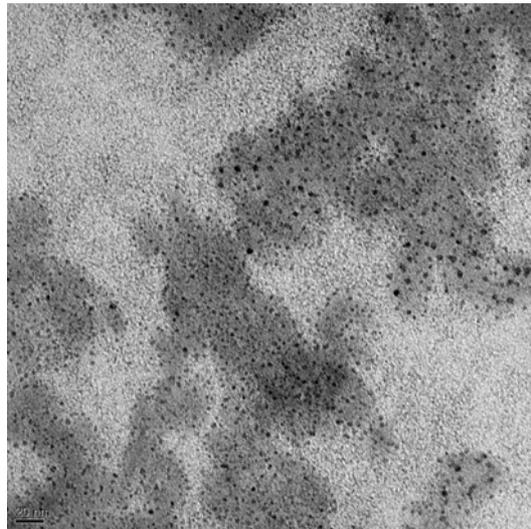
**Abbildung 8:** IST-UV-Minicure-Laboranlage („Typ M-25-1-Tr-SS“)

Mit der oben beschriebenen unpigmentierten Formulierung konnten Härtingen innerhalb von 4 – 5 Durchgängen erzielt werden.

Mit diesen unpigmentierten Formulierungen, aber auch mit pigmentierten Systemen wurden später Versuche beim Druckfarbenhersteller Zeller + Gmelin durchgeführt (s. Arbeitspaket 5.1). Zeller + Gmelin verfügt über eine andere Applikationstechnik, mit der sich dünnere Schichtdicken ( $1,5 \mu\text{m} = 1,5 \text{ g / 1 m}^2$ ) erzeugen lassen, die so auch in der Drucktechnik an industriellen Rollen-Offset-Druckwerken eingesetzt werden. Die Härtingstechnik bei Zeller + Gmelin war die gleiche wie am INM.

Um optimale Polymerisationsbedingungen für das System schaffen zu können, müssen die Partikel homogen und agglomeratfrei in der Acrylatmatrix verteilt vorliegen. Deshalb wurde

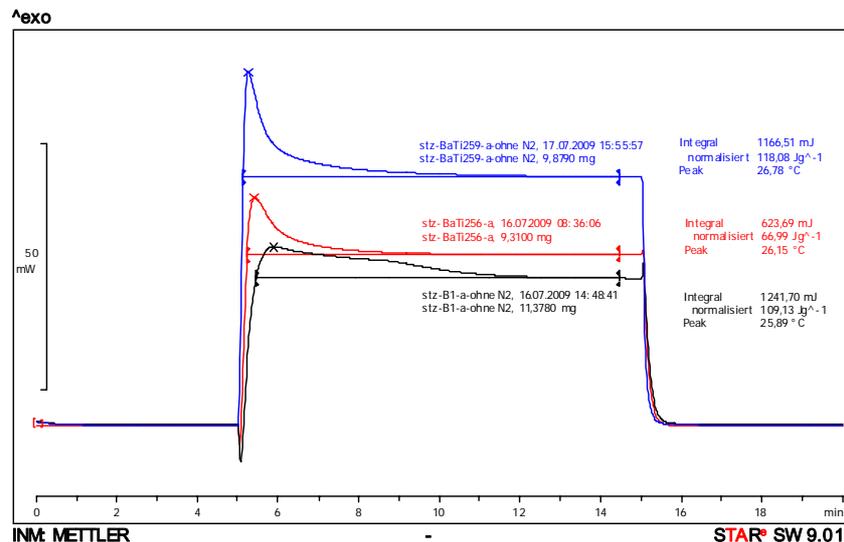
die Homogenität der Verteilung modifizierter Partikel in der Acrylatmatrix mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht (s. Abbildung 9).



**Abbildung 9:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von oberflächenmodifizierten Titandioxid-Nanopartikeln in Verdünneracrylat-Matrix; Schwarze Punkte = Nanopartikel; dunkelgrau = Acrylat-Matrix (eingetrocknet auf Cu-Netz); hellgrau = Untergrund; C-beschichtetes Kupferdraht-Netz

Die Partikel zeigen die gewünschte homogene Verteilung im Acrylat.

Zur weiteren Charakterisierung der Beschichtungsmaterialien bezüglich der UV-Härtungseigenschaften und des Polymerisationsgrades wurde die Photo-Differential-Scanning-Calorimetry (Photo-DSC) (s. Abbildung 10) zum Einsatz gebracht.



**Abbildung 10:** Photo-DSC-Messung von unpigmentierten Systemen, hergestellt nach obiger Vorgehensweise. Die UV-Bestrahlung beginnt 5 min nach dem Startpunkt und endet 25 min danach, d.h. insgesamt wird 20 min bestrahlt.

Messung unter Luft bei 25°C; UV-Intensität: 3500 mW / cm<sup>2</sup>; Probenabstand: 10 mm

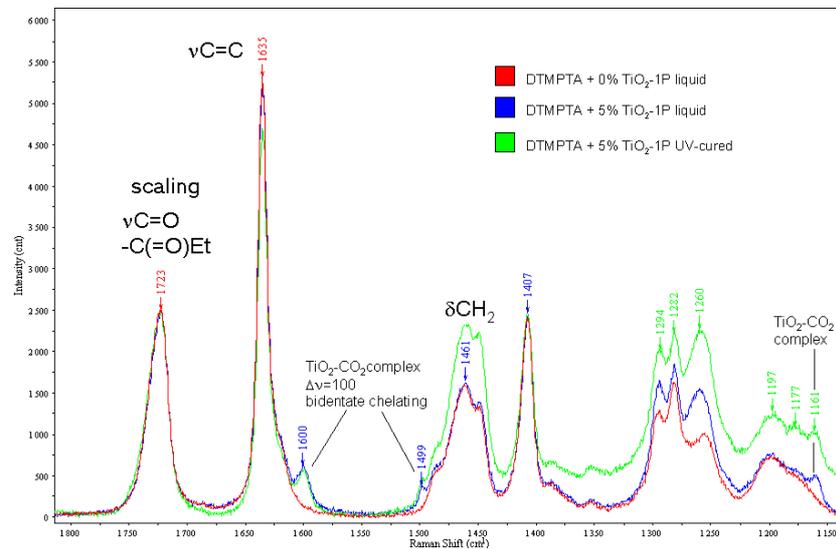
Schwarze Kurve: Probe ohne Titandioxid;

Rote Kurve: Probe mit Titandioxid, unter Normallicht hergestellt;

Blaue Kurve: Probe mit Titandioxid, unter Gelblicht hergestellt

Die abgebildeten DSC-Kurven zeigen deutlich, dass die Proben mit Titandioxid-Nanopartikeln schneller reagieren, als die Proben ohne Partikel.

Proben für die IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen wurden unter den gleichen Bedingungen hergestellt wie für die DSC-Messungen (s. Abbildung 11).



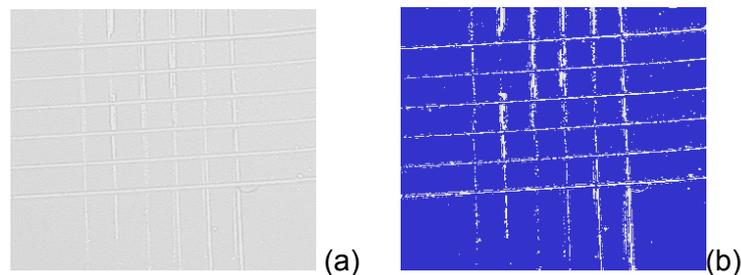
**Abbildung 11:** Raman-Spektren eines Verdünneracrylates mit verschiedenen Gehalten an oberflächenmodifizierten Titandioxid-Partikeln. (0%, 5%) vor und nach UV-Härtung.  
 Die Spektren sind auf die  $\nu\text{C}=\text{O}$  Bande bei  $1723\text{ cm}^{-1}$  normalisiert.  
 UV-Quelle für die Aushärtung: Hg-Xe-Lampe LC 5 L8222-01 ohne Filter der DSC-Einheit.  
 Analog DSC-Messung: Messung unter Luft bei  $25^\circ\text{C}$ ; UV-Intensität =  $3500\text{ mW / cm}^2$ ; Probenabstand =  $10\text{ mm}$ ; Härtungsdauer =  $20\text{ min}$

In den Raman-Spektren sind drei unterschiedliche Absorptionsbanden vertreten, die einen bidentalen chelatisierten Titandioxid-COO Komplex belegen:  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1499\text{ cm}^{-1}$  and  $1161\text{ cm}^{-1}$ . Sie treten nur bei den Proben auf, in denen Titandioxid enthalten ist. Hiermit konnte die Anbindung der Titandioxid-Nanopartikel in die Acrylatmatrix nachgewiesen werden. Die Kurven zeigen weiterhin, dass die  $\text{C}=\text{C}$  Doppelbindung verschwindet, während  $\text{CH}_2$  –Gruppen gebildet werden, was auf eine Polymerisationsreaktion schließen lässt.

### **Arbeitspaket 5.1: Anwendungsnahe Materialprüfung Druckfarben und Lacke**

Als Eigenschaften der gehärteten Beschichtungen sollten die Haftung auf unterschiedlichen Bedrucksubstraten, die Transparenz und farbliche Erscheinung untersucht werden.

Für die von Zeller + Gmelin zur Verfügung gestellten PVC-Testfolienstreifen wird eine exzellente Haftung von GT / TT = 0 / 0 gefunden, während das Material auf Glas die Werte GT / TT = 1 / 5 liefert. (GT / TT in Anlehnung an ASTM D-3359; Bewertung: 0 = exzellente Haftung, 5 = keine Haftung). Da Glas jedoch nicht das Material ist, auf dem im Produktionsprozess appliziert werden soll, wurde somit nachgewiesen, dass durch den Einsatz von Partikeln keine Enthftung auf dem Zielmaterial PVC-Folie zu beobachten ist.



**Abbildung 12:** Gitterschnitt / Tapetest (GT / TT) des Masterbatches, appliziert auf PVC-Folie.

(a) Originalabbildung (b) Falschfarbenabbildung

Das Masterbatch ist transparent, zeigt jedoch aufgrund der im Raman nachgewiesenen Chelatisierung des Titandioxid mit Acrylat eine gelbliche Färbung (s. Abbildung 11 und Tabelle 5).

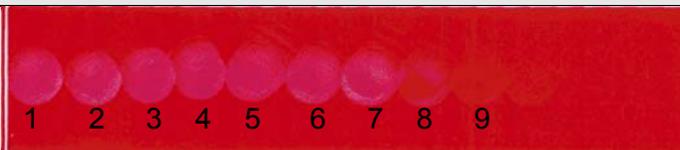
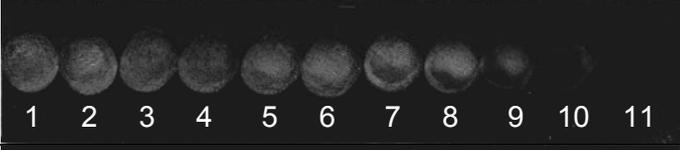
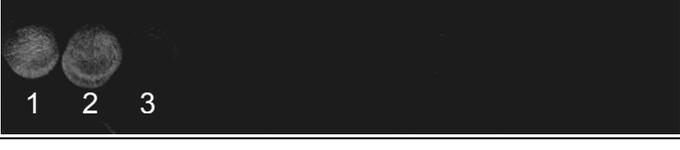
Die Härteigenschaften pigmentierter Systeme wurden vom Druckfarbenhersteller Zeller + Gmelin und dem INM in Kooperation durchgeführt. Dabei wurde gleichzeitig von Zeller + Gmelin die Verarbeitbarkeit des Masterbatches und die Druckbarkeit der Endformulierung als positiv beurteilt. Das vom INM gelieferte Masterbatch ließ sich über einen einfachen Rührprozess einarbeiten ohne Entmischungsphänomene zu zeigen. Das Material war kompatibel zu den restlichen Farbkomponenten. Probe-Andruckstreifen wurden gleichmäßig ohne Schlierenbildung und ohne die Ausbildung von Farbfäden (Klebrigkeit) mit der fertigen Farbe belegt.

Bei Zeller + Gmelin konnte die Applikationsmenge unter Benutzung einer professionellen Probeandruckmaschine auf die in der Druckindustrie übliche Menge von 1,5 g Gesamtformulierung pro 1 m<sup>2</sup> Beschichtungsfläche reduziert werden. Dies entspricht einer Schichtdicke von 1,5 µm.

Die Aushärtung erfolgte weiterhin mit einer IST-UV-Minicure-Laboranlage („Typ M-25-1-Tr-SS“). Dabei können sowohl die eingestrahlte Intensität (100 mW / cm<sup>2</sup> bis 200 mW / cm<sup>2</sup>) als

auch die Bandgeschwindigkeit (von 10 m / min bis 100 m / min) variiert werden. Typischerweise erfolgt die Aushärtung der oben beschriebenen Druckformulierung bei unpigmentierten Systemen bei 200 mW / cm<sup>2</sup> und einer Durchlaufgeschwindigkeit von 50 m / min innerhalb eines Durchgangs. Bei pigmentierten Systemen variierte die Härtung je nach verwendetem Farbpigment zwischen 1-2 (magenta) und 2-3 (schwarz) Durchgängen. Ohne Zusatz der oberflächenmodifizierten Titandioxid-Nanopartikel beträgt die Aushärtungszeit des unpigmentierten Materials 4 Durchgänge und des pigmentierten Materials zwischen 9 (magenta) und 11 (schwarz) Durchgängen (s. Tabelle 6). Die Aushärtung wurde mittels Daumenabdruck (Zeller + Gmelin Methode) ermittelt.

**Tabelle 6:** Härtungsdurchgänge in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Probe

Zusammensetzung	Druckergebnis	Härtungsergebnis
Verdüneracrylat ohne Starter (12,5%) + Matrixacrylat (37,5%) + Magenta (50,0%)		200 W + 50 m/min: 9 Durchgänge
Masterbatch (12,5%) + Matrixacrylat (37,5%) + Magenta (50,0%)		200 W + 50 m/min: 1 - 2 Durchgänge
Verdüneracrylat ohne Starter (12,5%) + Matrixacrylat (37,5%) + Schwarz (50,0%)		200 W + 50 m/min: 11 Durchgänge
Masterbatch (12,5%) + Matrixacrylat (37,5%) + Schwarz (50,0%)		200 W + 50 m/min: 2 - 3 Durchgänge

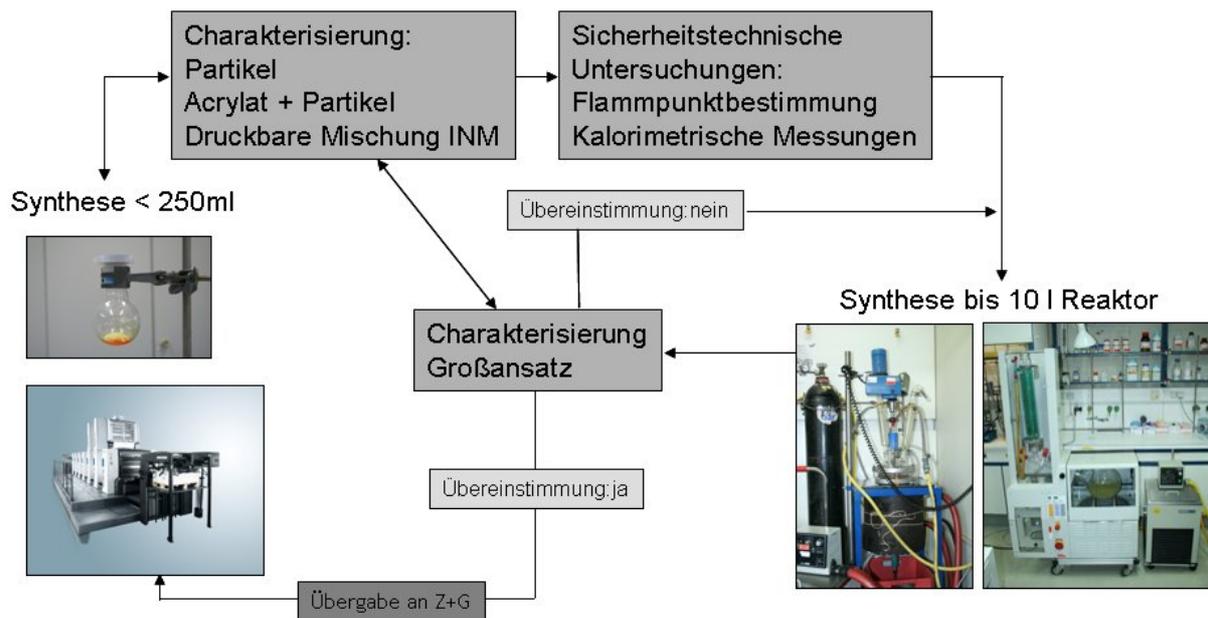
Dass sich die Aushärtung bei hochpigmentierten Systemen bei gleicher Pigmentkonzentration in Abhängigkeit vom eingesetzten Pigment ändert, steht im Einklang mit den vorhergehenden Untersuchungen des Druckfarbenherstellers Zeller + Gmelin und ist über das veränderte Absorptionsverhalten im Schichtmaterial zu erklären. Schwarzpigment absorbiert stärker die einfallende Strahlung, so dass auch der UV-Anteil, der zur Härtung benötigt wird, abgeschwächt wird. Dadurch ergibt sich eine längere Aushärtungszeit.

Diese Werte wurden von Zeller + Gmelin so eingeschätzt, dass es möglich ist, damit auf einer professionellen Druckmaschine zu arbeiten.

## Arbeitspaket 7.1: Up-Scaling

Im Rahmen des Up-Scalings sollte die Übertragung der Laborsynthese auf den Technikummaßstab erfolgen. Dabei müssen die zuvor im Labormaßstab erzielten Eigenschaften erhalten bleiben.

Nachfolgende Abbildung 13 zeigt die Vorgehensweise zur Herstellung eines Großansatzes in einem 10 l Reaktor.



**Abbildung 13:** Up-scaling Schema für die Masterbatch-Herstellung im Pilotmaßstab

Das Schema fasst die folgende Vorgehensweise zusammen:

Um ein Up-scaling durchführen zu können, müssen gewisse sicherheitstechnische Überlegungen vorangestellt werden.

In Anlehnung an Technische Regeln TRGS 400 (Messung, Ermittlung und Beurteilung der Gefährdung durch Gefahrenstoff) muss berücksichtigt werden, dass während des Produktionsprozesses die Sicherheitsregeln beim Umgang mit brennbaren Lösemitteln eingehalten werden.

Weiterhin muss eine Abschätzung über das Gefahrenpotential der einzelnen Produktionsschritte erfolgen. Die Analyse hat ergeben, dass lediglich der in Schritt 1 durchgeführte Hydrolyse- und Kondensationsprozess näher untersucht werden muss, da hier Reaktionswärme bei der Umsetzung entsteht.

Zur Untersuchung der Wärmetönung wurde die Reaktion zur Simulation von annähernd adiabatischen Bedingungen in einem Dewargefäß (29 cm hoch, 8 cm Durchmesser) mit Teflon-

rührer mit halbmondförmigen 6 cm Rührerblatt, Rührgeschwindigkeit 300 U / min und einem PT 100 Temperaturfühler durchgeführt. Die Ansatzgröße betrug 340 g.

Zur Simulation der Reaktion bei verschiedenen Raumbedingungen von einem kalten Winter bis zu einem heißen Sommer wurden drei Versuche mit unterschiedlich vortemperierten Ausgangsstoffen durchgeführt:

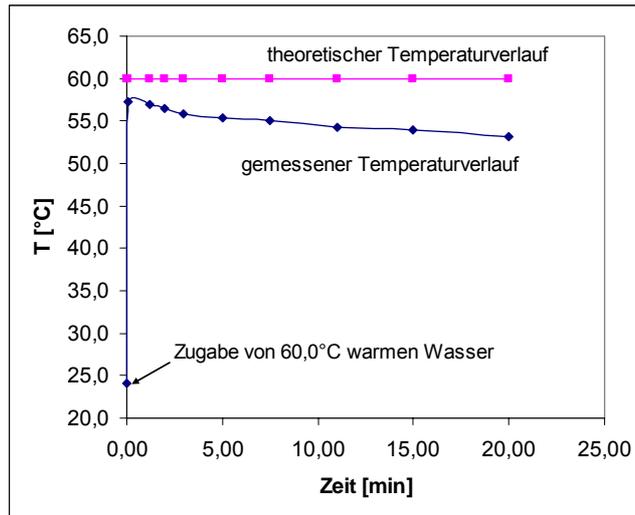
- a) auf ca. 18°C vorgekühlt
- b) bei Raumtemperatur, ca. 24°C
- c) auf ca. 31°C temperiert

Die Temperaturverläufe sind in Abbildung 15 zu sehen. Es zeigt sich jeweils in allen Fällen beim Zugießen des Titandioxid-Precursors in den Lösungsmittel-Oberflächenmodifikator durch Mischungswärme ein spontaner Temperatursprung von ca. 21°C. Ein Temperaturanstieg um ca. 10°C wird bei der Zugabe der Säure und eine weitere Erhöhung um ca. 3 °C bei Zugabe von H<sub>2</sub>O beobachtet. Zwischenzeitlich wird nach dem schnellen Temperatursprung nach Zugabe des Titandioxid-Precursors bzw. der Säure durch Wärmeaustausch der Lösung mit dem Reaktionsgefäß bzw. durch Wärmeübertragung nach Außen ein Absinken der Temperatur des Reaktionsgemisches beobachtet.

Um diesen Wärmeverlust durch Aufheizen des Reaktionsgefäßes, Wärmeübertragung nach außen (auf den Rührer, den Wärmefühler bzw. durch die obere Reaktoröffnung z.B. durch teilweises Verdampfen von Lösemittel) zu erfassen, wurde ein Versuch durchgeführt, in dem 400 ml auf 60°C temperiertes Wasser in das Reaktionsgefäß gegossen wurden und der Temperaturverlauf gemessen wurde (s. Abbildung 14). In erster Näherung kann man das Absinken der Wasser-Temperatur um einen spontanen Wert von 3,6°C (Aufheizen des Reaktionsgefäßes) und weitere 0,16°C / min durch Wärmeaustausch mit der Umgebung beschrieben werden.

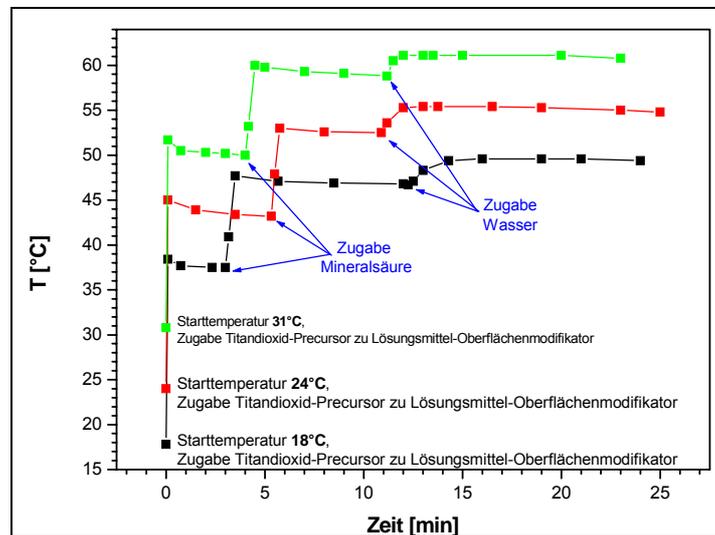
Unter der Annahme, dass sich die Reaktionslösung und Wasser nicht wesentlich in Bezug auf die Wärmekapazität unterscheiden, kann man somit die Temperatur-Differenz im Wasser-Experiment nach 15 min (dies entspricht etwa der Dauer der chemischen Synthese bis zur Maximaltemperatur nach H<sub>2</sub>O Zugabe) als Korrekturterm  $\Delta T_{\text{korrektur}}$  verwenden.

$$\Delta T_{\text{korrektur}} = 3,6^{\circ}\text{C} + 15 \times 0,16^{\circ}\text{C} = 6,0^{\circ}\text{C}$$



**Abbildung 14:** Theoretischer und praktischer Temperaturverlauf bei der Zugabe von 400 ml auf 60 °C temperiertem Wasser in das 24 °C kalte Reaktionsgefäß

Die theoretische adiabatische Temperaturerhöhung  $\Delta T_{\text{adiabatisch}}$  aus der Reaktionsenthalpie der chemischen Reaktion bei idealen wärmeisolierten Bedingungen kann man somit aus der Vortemperatur der flüssigen Ausgangsstoffe  $T_{\text{start}}$  und der maximal gemessenen Temperatur während der Synthese nach Ende der  $\text{H}_2\text{O}$ -Zugabe  $T_{\text{max}}$  und dem Korrekturterm aus dem Wassereperiment  $\Delta T_{\text{korrektur}}$  berechnen:

$$\Delta T_{\text{adiabatisch}} = (T_{\text{max}} - T_{\text{start}}) + \Delta T_{\text{korrektur}}$$


**Abbildung 15:** Wärmetönung der Reaktion von Titandioxid-Precursor mit  $\text{HCl} / \text{H}_2\text{O}$  in einen Lösungsmittel-Oberflächenmodifikator, Ausgangstemperatur der flüssigen Ausgangsstoffe: 18°C, 24°C und 31°C

Aus den 3 Experimenten in Abbildung 15 ergeben sich nachfolgende Zahlenwerte:

**Tabelle 7:** Reaktionstemperaturen der Hydrolyse und Kondensation des Titandioxid-Precursors

$T_{\text{start}}$ [°C]	$T_{\text{max}}$ [°C]	$\Delta T_{\text{adiabatisch}}$ [°C]
17,8	49,6	37,8
24,0	55,4	37,4
30,8	61,1	36,3

Bei der Hydrolysereaktion entsteht ein Alkohol aus den Liganden des Titandioxid-Precursors. Deshalb wurden weiterhin folgende physikalische Kenngrößen des Zwischenproduktes Titandioxid in Lösungsmittel-Oberflächenmodifikator / Alkohol nach Rückfluss-Kochen ermittelt (s. Tabelle 8).

**Tabelle 8:** Physikalische Kenngrößen des Zwischenproduktes Titandioxid in Lösungsmittel-Oberflächenmodifikator / Alkohol nach Rückfluss-Kochen

Physikalische Kenngröße	Wert	Bemerkung
Siedepunkt	97,6 °C	gemessen in Rückflusseperiment mit 125° Ölbadtemperatur
Flammpunkt	27,8°C +/- 0,5°C	bestimmt mit Flammpunktmessgerät Fa. Coesfeld
Dynamische Viskosität	5,5 mPa s	mit Rotationsviskosimeter Z1 DIN bei 20°C
Mischbarkeit mit Wasser	> 50 % mischbar	

Bei der Synthese wurde während des Versuches eine Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches um 31,2°C (Mittelwert aus 3 Messungen) beobachtet. Mit Einberechnung eines Korrektur-Terms für ideale adiabatische Bedingungen beträgt die maximale Temperaturerhöhung 37,2°C (Mittelwert aus 3 Messungen).

Bei der Reaktionsdurchführung an einem heißen Sommertag mit 30°C Raumtemperatur ist eine Erwärmung des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur von 61°C bei realen Bedingungen bzw. auf maximal 67°C bei idealen wärmeisolierten Bedingungen zu erwarten. Auch die letztgenannte maximale Temperatur liegt über 30°C niedriger liegt als der Siedepunkt des Gemisches.

Somit ist selbst bei Annahme von ungünstigsten Bedingungen (schnelle Zugabe der Reaktionskomponenten, spontane Erwärmung, keine Wärmeabführung durch den Reaktor, Ausfall des Kühlwassers im Rückflusskühler) keine Gefährdung durch ein Aufkochen des Gemisches bzw. Siedeverzug zu erwarten.

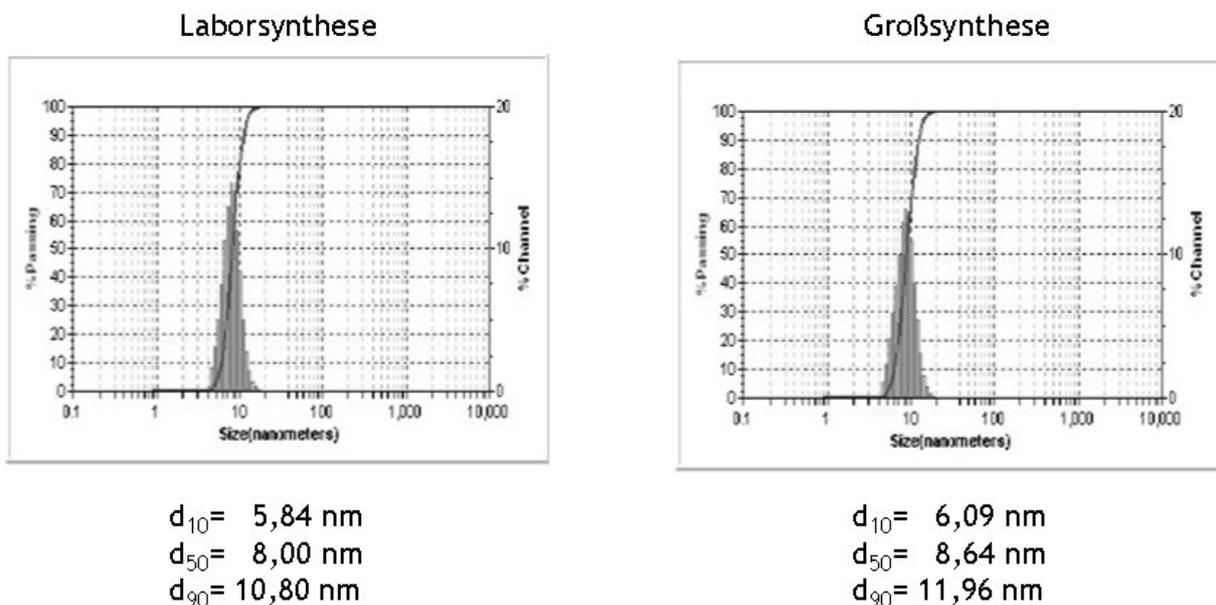
Die erste exotherme Stufe der Hydrolyse-Kondensations-Reaktion des Titandioxid-Precursors mit HCl / H<sub>2</sub>O im Lösungsmittel-Oberflächenmodifikator ist in Bezug auf die thermische Sicherheit unbedenklich. Die Temperatur, welche das Reaktionsgemisch unter ungünstigen Bedingungen erreichen kann, liegt deutlich unterhalb des Siedepunktes. Das Zwischenprodukt hat einen Flammpunkt von 27,8°C. Bei der Handhabung bei Raumtemperatur von ca. 22°C sind keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen hinsichtlich Explosionsschutzes notwendig. Im Fall der Handhabung bei erhöhter Temperatur, z.B. beim Rückflussskochen bzw. Abdestillieren sollte man auf einen möglichst hohen Abstand der entsprechenden Apparatur von Zündquellen achten.

Generell ist natürlich für den gesamten Prozess, besonders aber für den ersten Reaktionsschritt, bei einer geplanten Überführung in einen Produktionsmaßstab ein Qualitätssicherungsprojekt mit FMEA-Analyse (Failure Mode and Effects Analysis oder auch deutsch: Fehler-Möglichkeiten- und Einflussanalyse oder kurz Auswirkungsanalyse) insbesondere im Hinblick auf den Einfluss der Zugabebedingungen wie Rührgeschwindigkeit, Dosiergeschwindigkeit etc. auf die Produktqualität empfehlenswert.

Es wurden vier Ansätze in einem 10 l-Reaktor durchgeführt.

Geht man von einer Ausgangsmenge von 1,920 kg Titandioxid-Precursor pro 10 l-Reaktor-Ansatz aus, so können daraus ca. 0,540 kg Titandioxid gewonnen werden. Diese Menge ist ausreichend um 3,6 kg Masterbatch herzustellen, aus dem 14,4 kg druckfähige Zubereitung gewonnen werden können.

Das Ziel der Übereinstimmung der Eigenschaften von Partikeln bzw. Masterbatch, die im Labor- oder Pilotmaßstab hergestellt wurden, konnte nachgewiesen werden. Exemplarisch für die Partikeleigenschaften soll hier in Abbildung 16 die Partikelgröße dargestellt werden.



**Abbildung 16:** Partikelgröße der in Labor und Pilotmaßstab hergestellten oberflächenmodifizierten Titandioxid-Nanopartikeln

Ein Großansatz des Masterbatches bestehend aus 3230 g doppelt-oberflächenmodifizierten Titandioxid-Nanopartikel in Verdünneracrylat zur Herstellung von ca. 13 kg druckfähige Zubereitung (Farbe) wurde der Firma Zeller + Gmelin im Rahmen der regulären Projektlaufzeit für Versuche zur Verfügung gestellt.

## **2. ... der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Die Kosten- und Zeitplanung wurde eingehalten. Der Nachweis der ordnungsgemäßen Verwendung der Mittel erfolgte durch den Verwendungsnachweis.

## **3. ... der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten ergibt sich aus den Ausführungen der vorangegangenen Kapitel. Die Strategie des INM zur Herstellung eines einfach für den Endverbraucher (Farbenhersteller) zu handhabenden Masterbatches erfordert zwingend die Anpassung der Partikelsynthese sowohl an die Acrylatmatrix als auch die Optimierung der Umsetzungsrate, was in der zweifachen Oberflächenmodifikation der Titandioxid-Nanopartikel seinen Ausdruck findet.

## **4. ... des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Das INM wird die Produktion und Modifikation der Nanopartikel für die vom INM bearbeiteten Stoffsysteme in Lizenzierung an einen Projektpartner oder ein zurzeit noch nicht beteiligtes Unternehmen vergeben. Mit den Ergebnissen aus dem Projekt können am INM in anderen Forschungsbereichen, welche noch nicht durch dieses Projekt abgedeckt sind, weitere Kooperationen mit anderen Industriepartnern abgeschlossen werden. Des Weiteren können durch die Erkenntnisse des Projektes weiterführende Stoffbasispatente im INM erarbeitet werden, welche die Materialbasis des INM erweitern und somit neue Forschungsprojekte für andere Industrien ermöglichen. Dadurch wird auch für andere Industriezweige das Potential, welches durch die Forschung innerhalb des Projektes generiert wurde, weiter ausgebaut, wodurch die Innovationskraft der Nanotechnologie, dem Industriestandort Deutschland einen Vorschub leistet und deutsche Unternehmen im internationalen Vergleich ihre Konkurrenzfähigkeit beibehalten.

## **5. ... des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Dem INM sind keine weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet bekannt.

## **6. der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen nach Nr.6**

- Carsten Becker-Willinger, Sabine Schmitz-Stöwe, Dirk Bentz, Michael Veith  
“Kinetic investigations on TiO<sub>2</sub> nanoparticles as photo initiators for UVpolymerization in acrylic matrix“  
Micromachining and Microfabrication Process Technology XV,  
Proc. of SPIE Vol. 7590, 75900I-1 · © 2010 SPIE

**Wenn zur Wahrung berechtigter Interessen des ZE oder Dritter oder aus anderen sachlichen Gesichtspunkten bestimmte Einzelheiten aus dem Bericht vertraulich zu behandeln sind (Z.B. zur Wahrung der Priorität bei Schutzrechtsanmeldungen), so hat der ZE den ZG ausdrücklich darauf hinzuweisen.**

Die verwendeten Edukte, Synthesen, Methoden und Formulierungen sind vertraulich zu behandeln aufgrund geplanter Schutzrechtsanmeldungen. Der gesamte Appendix soll deswegen nicht veröffentlicht werden.

**1. Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen, z.B. des Förderprogramms - (ggf. unter Angabe des Schwerpunkts) - soweit dies möglich ist - ,**

Das Projekt NANOCURE war ein Initiativantrag, der sich an den förderpolitischen Zielen der BMBF – Veröffentlichung „Nanotechnologie erobert Märkte“ orientiert.

Von den Ergebnissen des Projektes sollte eine Hebelwirkung auf Wachstum und Beschäftigung ausgehen z.B. auf die Bereiche Maschinenbau, speziell die Druckmaschinenindustrie und die Coil Coating Industrie im Metallbereich, für die Druckfarbenindustrie, für die Lackindustrie und für die Nanotechnologie.

Dabei können die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse auch mit reduziertem Aufwand auf andere Anwendungsfelder mit einem ähnlichen Anforderungsprofil wie z.B. optisch transparente Hartschichten, Antiadhesiv-Schichten oder Superhydrophil-Schichten übertragen werden.

Die Effizienz der Trocknung konnte durch die Verwendung des vom INM konzipierten Masterbatches in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Druckmaterials stark gesteigert werden. Unter den Härtparametern 200 W und 50 m/min Bandlaufgeschwindigkeit wurde eine maximale Steigerung der Härtingeschwindigkeit bei einer Magenta-Druckfarbe erzielt:

- [Verdüneracrylat + (Binderacrylat + Magentapigment (50:50)) [25:75]]:  
9 Durchgänge
- [Masterbatch + (Binderacrylat + Magentapigment (50:50)) [25:75]]:  
1 – 2 Durchgänge

Hierdurch wurde die Möglichkeit geschaffen neuartige strahlenhärtende Druckfarben und Lacke auf Lebensmittelverpackungen einsetzen zu können. Dies ist ein Bereich, in dem die Druckindustrie in vergangenen Jahren massiv durch die Migration von organischen Photoinitiatoren durch die Verpackung auf das Lebensmittel unter Druck geraten ist.

Durch die Absicherung der Herstellung von nanoskaligen Metalloxydpartikeln und deren Oberflächenmodifizierung durch das INM-Patent WO 98/58969 (s. Nr.15, Tabelle 2) kann ein Alleinstellungsmerkmal für strahlenhärtende Druckfarben bereitgestellt werden, das in der heimischen Druckfarbenindustrie Arbeitsplätze sichert oder aufbaut und einen Teil der Produktion von Druckfarbenvorprodukten wieder nach Deutschland zurückholt. Dadurch wird insgesamt die führende Stellung der deutschen chemischen Industrie gefestigt.

Im NANOCURE - Projekt wurden neuartige Ansätze in den Nanowissenschaften verfolgt, die über die bekannten Ansätze der Schutzwirkung und Farbabweisung bei Farben und Lacken

hinaus gehen. Die nanopartikulären Photoinitiatoren adressieren einen neuartigen Anwendungsbereich der Nanowissenschaften und leisten somit einen Beitrag zur langfristigen Sicherung einer führenden Position der Nanowissenschaften in Deutschland. Der Zielmarkt des Projektes, die Druckfarben- und Lackindustrie, ist ein Massenmarkt und erfordert nach der erfolgreichen Durchführung des Projektes den Aufbau von Produktionskapazitäten im Bereich der Synthese und Herstellung von Nanomaterialien. Der erfolgreiche Projektabschluss sichert folglich nicht nur Arbeitsplätze in der Forschung, sondern baut auch Arbeitsplätze in der Produktion von Nanomaterialien auf. Dabei birgt das vom INM erarbeitete Konzept der Herstellung eines Masterbatches aus Nanopartikeln, Mediatoren und Verdünneracrylat ein hohes Sicherheitspotential. Es gewährleistet den sicheren Umgang mit Nanopartikeln, da die Partikel bereits in eine Verdünneracrylatmatrix eingebunden sind und der Endverbraucher z.B. in der Druckindustrie, nicht mit pulverförmigen Komponenten hantieren muss.

Die Anforderung an ein Initiativprojekt, die „Stärken zu stärken“ und Hebelwirkungen in anderen Lead-Market Branchen, wie den Maschinenbau und Chemie, zur Sicherung und Ausbau bestehender Märkte zu bewirken, wird durch das Verbundprojekt im vollen Umfang erreicht.

Neben den Hebelwirkungen in benachbarten Lead – Industrien werden auch die Stärken Deutschlands in der Erforschung und Produktion von Nanomaterialien gestärkt. Die dem Verbundprojekt zugrunde liegende Technologie ist in der industriellen Umsetzung vollkommen neuartig und es bestehen dadurch beste Chancen, die führende Position Deutschlands in der Nanotechnologie zu festigen. Die Anwendungen der Strahlenhärtung von Materialien sind vielfältig und durchaus nicht auf die Druck- und Lackindustrie beschränkt. Dadurch bestehen beste Chancen auch, in der Grundlagentechnologie der Herstellung von Nanomaterialien Arbeitsplätze zu sichern und auszubauen.

## **2. wissenschaftlich-technische Ergebnis des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen,**

Neben dem beschriebenen Syntheseweg, der die Ex-situ-Synthese von oberflächenmodifizierten Titandioxid-Nanopartikeln und deren Einarbeitung in ein Verdünneracrylat zur Bildung eines Masterbatches beschreibt, wurde auch der Weg einer In-Situ-Synthese der Titandioxid-Nanopartikel direkt in Verdünneracrylaten untersucht. Zielgedanke war es, die Synthese eines Masterbatches zu vereinfachen, und Lösungsmiteleinsetz zu vermeiden. Dazu müssen einige Parameter an der Synthese verändert werden.

Neben den von Zeller + Gmelin vorgegebenen Acrylaten wurden weitere Verdünneracrylate getestet, die jedoch wassermischbar sind. Dies war dadurch bedingt, dass während des Syn-

these Prozesses Wasser als Hydrolyse-Agens zugesetzt werden muss und dieses nun im Partikelsyntheseprozess direkt mit den Acrylaten in Berührung kommt.

Die auf diese Art hergestellten Partikel zeigen ebenfalls die gewünschten Eigenschaften, sind jedoch im Allgemeinen etwas kleiner als die ex-situ hergestellten Partikel. Im Hinblick auf die beim Syntheseprozess zu erwartende Kostenersparnis was Zeit-, Personal- Maschinen- und Energiekosten betrifft, sollte dieser Syntheseweg weiter untersucht werden. Auch der Umweltgedanke einer lösungsmittelreduzierten Produktion kann für diesen Syntheseweg als Vorteil gewertet werden.

Bezogen auf die primäre Zielsetzung des Projektes, die einen Up-scaling-Prozess zum Abschluss hat, erwies sich dieser Syntheseweg jedoch im derzeitigen Stadium als zu wenig reproduzierbar.

**3. die Fortschreibung des Verwertungsplans. Diese soll, soweit im Einzelfall zutreffend, Angaben zu folgenden Punkten enthalten (Geschäftsgeheimnisse des Zuwendungsempfängers brauchen nicht offenbart zu werden):**

**3.a. Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom Zuwendungsempfänger oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen u.a.) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten,**

Aus den in Tabelle 2 aufgelisteten Patenten des INM können Ansprüche auf Lizenzgebühren für die entwickelten Partikel sowie für das Masterbatch abgeleitet werden. Insbesondere sei hier auf das INM-Patent WO 98/58969 (s. Nr.15, Tabelle 2) verwiesen.

Grundlegende Anwendungspatente und Patente zur geeigneten Oberflächenmodifizierung sind in der Erarbeitung. In Vorbereitung ist ein Patent der Universität des Saarlandes - Physikalische Chemie bei dem drei Personen des INM als Erfinder mit benannt werden.

Weitere Verwertungen stellen wissenschaftliche Veröffentlichungen dar, die nach der Patentierung geplant sind.

**3.b. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - z.B. auch funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für verschiedene Anwendergruppen/-industrien am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien (Angaben, soweit die Art des Vorhabens dies zulässt),**

Da das INM als gemeinnützige GmbH kein Produzent bzw. Endnutzer des entwickelten Materials sein kann, müssen die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten von den Projektpartnern

Zeller + Gmelin und manroland AG bewertet werden. Zeller + Gmelin beurteilt die Erfolgsaussichten als gut, da speziell im Verpackungssektor für Nahrungsmittel ein dringender Handlungsbedarf besteht, migrationsarme Photostarter zu verwenden.

**3.c. Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - u.a. wie die geplanten Ergebnisse in anderer Weise (z.B. für öffentliche Aufgaben, Datenbanken, Netzwerke, Transferstellen etc.) genutzt werden können. Dabei ist auch eine etwaige Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen, Firmen, Netzwerken, Forschungsstellen u.a. einzubeziehen,**

- Carsten Becker-Willinger, Sabine Schmitz-Stöwe, Dirk Bentz, Michael Veith  
“Kinetic investigations on TiO<sub>2</sub> nanoparticles as photo initiators for UV-polymerization in acrylic matrix“  
Micromachining and Microfabrication Process Technology XV,  
Proc. of SPIE Vol. 7590, 75900I-1 · © 2010 SPIE
  
- Carsten Becker-Willinger, Dirk Bentz, Ulf Werner, Michael Veith  
„Morphology controlled preparation of monodisperse TiO<sub>2</sub> nanorods and nanoparticles and their monodisperse insertion into acrylic polymer matrix“  
Publikation in Vorbereitung

**3.d. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse,**

Wissenschaftlich können Anschlussvorhaben in Bezug auf den erwähnten in-situ- Syntheseweg erfolgen. Weiterhin müssen Migrationsversuche durchgeführt werden. Der Anlagenaufbau zur derzeit bestehenden Synthese sollte vom INM als Entwickler der Synthese begleitet werden.

**4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben,**

Bekannt Methoden zur Erhöhung der Quantenausbeute sind die Dotierung mit Metallionen oder der Aufbau von Doppel-Halbleiter-Systemen sowie eine Sensibilisierung über Farbstoffe. Durch diese Methoden soll eine Elektroneninjektion in die Titandioxid-Partikel realisiert werden.

Zusätzlich soll der Effekt ausgenutzt werden, dass ein interpartikulärer Ladungstransfer zwischen Partikel und Oberflächenmodifikation schneller verlaufen kann, als ein Rekombinati-

onsprozess im Partikelinnern.

Neben den Oberflächenmodifikationen wurden deshalb auch Variationen der Titandioxid-Partikelmatrix durch Eindotieren fünfwertiger Kationen wie Neodym und Niob untersucht. Sie sind in der Lage, durch Aufnahme von Elektronen in den dreiwertigen Zustand über zu gehen und erfüllen somit eine gewünschte Elektronen-Akzeptorfunktion.

Die Sensibilisierung wurde mit Fluoreszenzfarbstoffen versucht.

Beide Methoden hatten nicht den gewünschten Effekt und haben nicht zu einer Härtungsbeschleunigung im Gesamtsystem beigetragen.

**5. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer - z.B. Anwenderkonferenzen (Angaben, soweit die Art des Vorhabens dies zulässt).**

Präsentationsmöglichkeiten ergeben sich beispielsweise auf der drupa (früher auch DRUPA, Abkürzung von Druck und Papier). Sie ist die weltgrößte Messe der Printmedien.

**6. die Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung.**

**Im Erfolgskontrollbericht kann auf Abschnitte des Schlussberichts (Nrn. I. und II.) verwiesen werden.**

Vom INM wurde der Ausgaben und Zeitplan eingehalten.